

C08G 18/79D

② **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG** C08G 18/10+18/30D

① Anmeldenummer: 89107348.8

② Anmeldetag: 24.04.89

⑤ Int. Cl.4: C08G 18/80 , C08G 18/10 ,  
C08G 18/79 , C07D 251/34 ,  
C07C 125/04 , C08G 18/02 ,  
C09D 3/72

③ Priorität: 05.05.88 DE 3815237

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
08.11.89 Patentblatt 89/45

⑥ Benannte Vertragsstaaten:  
DE ES FR GB IT NL

⑦ Anmelder: BAYER AG

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑧ Erfinder: Wellner, Wolfgang, Dr.  
Bachstrasse 1  
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

DOC ⑤ Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyisocyanaten, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polyisocyanate und ihre Verwendung als Bindemittel oder Bindemittelkomponente.

DC ⑥ Ein neues Verfahren zur Reduzierung des Monomergehalts von Urethan- oder Isocyanurat-modifizierten Polyisocyanaten auf Basis von (i) 2,4- und gegebenenfalls 2,6-Diisocyanatotoluol, (ii) Gemischen der unter (i) genannten Diisocyanate mit bis zu 80 NCO-Äquivalentprozent, bezogen auf Gemisch, an 1,6-Diisocyanatohexan oder (iii) 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan durch Zugabe von Wasser, die nach diesem Verfahren erhältlichen, modifizierten Polyisocyanate und ihre Verwendung als Bindemittel oder Bindemittelkomponente in Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

EP 0 340 584 A1

# Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polyisocyanaten, die nach diesem Verfahren erhältlichen Polyisocyanate und ihre Verwendung als Bindemittel oder Bindemittelkomponente

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von monomerenarmen Urethan- oder Isocyanurat-modifizierten Polyisocyanaten, die im wesentlichen auf 2,4-Diisocyanatotoluol oder auf 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan basieren durch selektive Reduzierung des Gehalts der modifizierten Polyisocyanate an diesen Monomeren durch Zugabe von Wasser.

Es ist bereits bekannt (DE-OS 2 414 413 bzw. DE-OS 2 414 391), den Gehalt von Isocyanurat- oder Urethan-modifizierten Polyisocyanaten an monomeren Ausgangsdiisocyanat durch gezielte Zugabe von einwertigen Alkoholen zu reduzieren, wobei eine Reaktion zwischen dem zugesetzten Alkohol und den zu entfernenden monomeren Ausgangsdiisocyanaten stattfindet. Dieses Verfahren ist jedoch mit dem Nachteil behaftet, daß der zugesetzte einwertige Alkohol nicht nur mit dem monomeren Ausgangsdiisocyanat sondern teilweise auch mit dem modifizierten Polyisocyanat reagiert, so daß dessen NCO-Funktionalität reduziert wird.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch eine genau dosierte Zugabe von Wasser die Reaktion zwischen monomerem Ausgangsdiisocyanat und diesem Hilfsmittel, insbesondere im Falle von 2,4-Diisocyanatotoluol, selektiver abläuft als im Falle der Zugabe eines einwertigen Alkohols. Dies, und die Tatsache, daß Wasser eine difunktionelle Verbindung im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion darstellt, hat zur Folge, daß durch den Zusatz von Wasser eine weit selektivere Reduzierung des Monomereingehalts ohne Beeinträchtigung der NCO-Funktionalität der modifizierten Polyisocyanate stattfindet.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Urethan- oder Isocyanuratgruppen aufweisenden, modifizierten Polyisocyanaten auf Basis von (i) 2,4- und gegebenenfalls 2,6-Diisocyanatotoluol, (ii) Gemischen der unter (i) genannten Diisocyanate mit bis zu 80 NCO-Äquivalentprozent, bezogen auf Gemisch, an 1,6-Diisocyanatohexan oder (iii) 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan durch Umsetzung der Ausgangsdiisocyanate mit unterschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen oder durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen der Ausgangsdiisocyanate, wobei die Umsetzung gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln durchgeführt wird, gegebenenfalls unter anschließender Entfernung der Hauptmenge von überschüssigen, nicht umgesetzten Ausgangsdiisocyanaten, so daß gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln gelöste modifizierte Polyisocyanate vorliegen, die, bezogen auf Feststoff, max. 3 Gew.-% an monomeren Ausgangsdiisocyanaten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man zur (weiteren) Reduzierung des Gehalts der modifizierten Polyisocyanate an 2,4-Diisocyanatotoluol oder an 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan die modifizierten Polyisocyanate oder ihre Lösungen in inerten Lösungsmittel mit mindestens 10 Mol-% Wasser, bezogen auf den Gehalt an vorliegendem, nicht umgesetztem 2,4-Diisocyanatotoluol oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan versetzt.

Gegenstand der Erfindung sind auch die nach diesen Verfahren erhaltenen, monomerenarmen Polyisocyanate.

Gegenstand der Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der nach diesen Verfahren erhaltenen, monomerenarmen Polyisocyanate als Bindemittelkomponente in Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren sind Urethangruppen oder Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von TDI (= 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen Gemisch mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol) oder IPDI (= 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan). Hierunter sind insbesondere folgende Polyisocyanate zu verstehen:

1. Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von TDI, insbesondere von 2,4-Diisocyanatotoluol oder von Gemischen von TDI mit bis zu 80 NCO-Äquivalentprozent an 1,6-Diisocyanatohexan (HDI). Diese Polyisocyanate, die beispielsweise gemäß der Lehre der US-PS 3 394 111 oder der DE-AS 1 954 093 zugänglich sind, weisen im allgemeinen, bezogen auf Feststoff, einen Gehalt an monomerem Ausgangsdiisocyanat von 0,2 bis 3,0 Gew.-% auf.

2. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von TDI und niedermolekularen, mehrwertigen Alkoholen des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 250 wie beispielsweise Ethylenglykol, die isomeren Propandiole, die isomeren Butandiole, Trimethylolpropan, Glycerin, 1,3,6-Trihydroxyhexan oder beliebigen Gemischen derartiger mehrwertiger Alkohole. Diese als Härter für Zweikomponenten-Polyurethanlacke geeigneten, vergleichsweise niedermolekularen, Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate können beispielsweise gemäß der Lehre der DE-PS 1 090 196 erhalten und beispielsweise durch Dünnschichtdestillation von der Hauptmenge der vorliegenden Monomeren befreit werden. Vorzugsweise werden diese Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate beim erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Abtren-

nung der Hauptmenge der Monomeren eingesetzt, d.h., die Polyisocyanate weisen vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens vorzugsweise einen Gehalt an 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyisocyanaten, an monomerem TDI auf.

3. Höhermolekulare Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an TDI oder überschüssigen Mengen IPDI mit höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen des Molekulargewichtsbereichs 250 bis 6000, vorzugsweise bis 1000 bis 4000, erhalten worden sind. Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen kommen insbesondere die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole einer Hydroxylfunktionalität von 2 bis 4, insbesondere von 2 bis 3, in Betracht. Diese höhermolekularen NCO-Prepolymeren können vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, gegebenenfalls durch Dünnschichtdestillation, von der Hauptmenge der Monomeren befreit werden. Im allgemeinen liegt der Gehalt an monomeren Ausgangsdiisocyanat in diesen NCO-Prepolymeren vor der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bei 0,3 bis 3 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient insbesondere zur weiteren Reduzierung des Gehalts der modifizierten Polyisocyanate an TDI, insbesondere an 2,4-Diisocyanatotoluol bzw. an IPDI. Die Ausgangspolyisocyanate werden beim erfindungsgemäßen Verfahren entweder in Substanz oder in Form von Lösungen in geeigneten inerten Lösungsmitteln, insbesondere in den üblichen inerten Lacklösungsmitteln, eingesetzt. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Ethylacetat, Butylacetat, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Ethylenglykol-monoethyl-ether-acetat, Methoxypropylacetat, Toluol, Xylol, Testbenzin oder beliebige Gemische derartiger Lösungsmittel. Hydrophile Lösungsmittel der beispielhaft genannten Art können auch als Träger für das als Modifizierungsmittel verwendete Wasser dienen.

Die Frage, ob die Ausgangspolyisocyanate in Substanz oder in Form von Lösungen verwendet werden, hängt selbstverständlich auch von der Konsistenz der Ausgangspolyisocyanate ab. Ausgangspolyisocyanate, die unter den Bedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens Festsubstanzen oder hochviskose Flüssigkeiten darstellen, wird man im allgemeinen in gelöster Form verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei Raumtemperatur durch Einrühren der erforderlichen Wassermenge in das Ausgangspolyisocyanat bzw. seine Lösung durchgeführt. Die erfindungswesentliche Umsetzung besteht in der weitgehend selektiven Reaktion des im Ausgangspolyisocyanat vorliegenden monomeren TDI insbesondere 2,4-Diisocyanatotoluols bzw. IPDI. Das Wasser wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen in einer Menge von mindestens 0,1, vorzugsweise 0,2 bis 3 und insbesondere 0,3 bis 1,0 Mol pro Mol an freiem TDI oder IPDI verwendet. Für eine möglichst quantitative Entfernung der monomeren Ausgangsdiisocyanate ist selbstverständlich eine mindestens äquivalente Menge an Wasser, d.h., die Verwendung von 0,5 Mol Wasser pro Mol Diisocyanat, erforderlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch unter Mitverwendung von Hilfsstoffen, insbesondere von Katalysatoren für die Modifizierungsreaktion (Harnstoffbildung), durchgeführt werden. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise N,N-Dimethylbenzylamin, Zinnoctoat oder Dibutylzinnoctoat.

Die Zugabe des Wassers kann in Substanz oder, wie bereits ausgeführt, in Form einer Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte stellen wertvolle Bindemittel für Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanlacke dar. Bei dieser erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte gelangen diese entsprechend den bekannten Verfahren der Beschichtungstechnologie zum Einsatz.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprocente.

#### Beispiel 1

In ein NCO-Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 4,2 %, einem Monomeren-Gehalt von 2,7 % und einer Viskosität bei 23 °C von 8.400 mPa.s, welches bei 70 °C durch Umsetzung von IPDI mit Polypropylenglykol der OH-Zahl 56 in Gegenwart von 0,1 %, bezogen auf das Gewicht der Ausgangsmaterialien, Dibutylzinndilaurat hergestellt worden ist, werden in zwei Parallelversuchen 0,07 % (Molverhältnis Monomer:Wasser = 1:0,32) bzw. 0,14 % (Molverhältnis = 1:0,64) Wasser eingerührt. Nach einer Verweildauer von 3 Tagen bei 23 °C werden die nachstehenden Kennzahlen ermittelt:

Molverhältnis Monomer:H <sub>2</sub> O	1:0	1:0,32	1:0,64
Monomergehalt %	2,7	2,1	1,3
NCO-Gehalt %	4,2	3,9	3,5
Viskosität mPa.s/23 °C	8400	10200	16000

### Beispiel 2

In ein NCO-Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 3,8 %, einem Monomer-Gehalt von 1,1 % und einer Viskosität bei 23 °C von 6600 mPa.s, welches durch Umsetzung von 2,4-Diisocyanatotoluol mit Polypropylen glykol der OH-Zahl 56 bei 70 °C unter Verwendung von 0,1 % Zinnoctoat als Katalysator hergestellt worden ist, werden in zwei Parallelversuchen 0,025 % (Molverhältnis = 1:0,23) bzw. 0,05 % (Molverhältnis = 1:0,46) Wasser in Form einer 3 %igen Lösung in Ethylacetat eingerührt. Nach Einrühren der Wassermenge und einer Verweildauer von 3 Tagen bei 23 °C werden die nachstehenden Kenndaten ermittelt.

Molverhältnis Monomer:H <sub>2</sub> O	1:0	1:0,23	1:0,46
Monomergehalt %	1,1	0,6	0,1
NCO-Gehalt %	3,8	3,6	3,4
Viskosität mPa.s/23 °C	6600	5800	5300

Dieses Beispiel zeigt besonders anschaulich die erfindungsgemäß eröffnete Möglichkeit, den Gehalt des modifizierten Isocyanats an monomerem 2,4-Diisocyanatotoluol selektiv zu reduzieren.

### Beispiel 3

In ein 75 %ig in Ethylacetat gelöstes Polyisocyanat-Addukt mit einem NCO-Gehalt von 12,8 %, einem Monomer-Gehalt von 0,3 % und einer Viskosität bei 23 °C von 1600 mPa.s, welches durch Umsetzung eines Isomerengemisches aus 65 % 2,4-Diisocyanatotoluol und 35 % 2,6-Diisocyanatotoluol mit Trimethylpropan hergestellt wurde und durch nachfolgende Dünnschichtdestillation weitgehend von der Hauptmenge der Monomeren befreit wurde, werden 0,09 % (Molverhältnis TDI:Wasser = 1:2,9) Wasser in Form einer 3 %igen Lösung in Ethylacetat eingerührt. Nach Lagerung bei 23 °C werden in Abhängigkeit von der Zeit die nachfolgenden Kenndaten ermittelt (alle Zahlenangaben beziehen sich auf die Lösung).

Verweildauer in Tagen	0	7	14	28
Monomergehalt %	0,30	0,24	0,17	0,14
NCO-Gehalt %	12,6	12,2	12,0	12,0
Viskosität mPa.s/23 °C	835	1340	1350	1530

### Beispiel 4

Dieses Beispiel zeigt, daß die Verwendung von Wasser zur Reduzierung des Monomergehalts effektiver ist als die Verwendung von alkoholischen Modifizierungsmitteln.

In drei Parallelversuchen werden in das NCO-Prepolymere gemäß Beispiel 2 (Monomergehalt = 1,1 %) 0,025 % Wasser (Molverhältnis = 1:0,23) bzw. 0,086 % Ethylenglykol (Molverhältnis = 1:0,23) bzw. 0,17 % Isopropanol (Molverhältnis = 1:0,46) eingerührt und nach einer Verweildauer von 3 Tagen bei 23 °C werden die nachfolgenden Kenndaten ermittelt.

Äquivalente Mengen	Ethylenglykol	Isopropanol	Wasser
Monomergehalt %	0,9	0,9	0,6
NCO-Gehalt %	3,6	3,6	3,6
Viskosität mPa.s/23 °C	7200	6700	7700

## Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Urethan- oder Isocyanatgruppen aufweisenden, modifizierten Polyisocyanaten auf Basis von (i) 2,4- und gegebenenfalls 2,6-Diisocyanatotoluol, (ii) Gemischen der unter (i) genannten Diisocyanate mit bis zu 80 Äquivalentprozent, bezogen auf Gemisch, an 1,6-Diisocyanatohexan oder (iii) 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan durch Umsetzung der Ausgangsdiisocyanate mit unterschüssigen Mengen an mehrwertigen Alkoholen oder durch Trimerisierung eines Teils der Isocyanatgruppen der Ausgangsdiisocyanate, wobei die Umsetzung gegebenenfalls in Gegenwart von inerten Lösungsmitteln durchgeführt wird, gegebenenfalls unter anschließender Entfernung der Hauptmenge von überschüssigen, nicht umgesetzten Ausgangsdiisocyanaten, so daß gegebenenfalls in inerten Lösungsmitteln gelöste modifizierte Polyisocyanate vorliegen, die, bezogen auf Feststoff, max. 3 Gew.-% an monomeren Ausgangsdiisocyanaten enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man zur (weiteren) Reduzierung des Gehalts der modifizierten Polyisocyanate an 2,4-Diisocyanatotoluol oder an 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan die modifizierten Polyisocyanate oder ihre Lösungen in inertem Lösungsmittel mit mindestens 10 Mol-% Wasser, bezogen auf den Gehalt an vorliegendem, nicht umgesetztem 2,4-Diisocyanatotoluol oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan versetzt.

2. Gemäß Anspruch 1 erhältliche, modifizierte Polyisocyanate.

3. Verwendung der gemäß Anspruch 1 erhältlichen, modifizierten Polyisocyanate als Bindemittel oder Bindemittelkomponente in Ein- oder Zweikomponenten-Polyurethanlacken.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 10 7348

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-3 428 611 (T.K. BROTHERTON et al.) * Ansprüche 1-6; Spalte 1, Zeilen 23-32, 59-72; Spalte 3, Zeilen 16-40 *	1,2	C 08 G 18/80 C 08 G 18/10 C 08 G 18/79 C 07 D 251/34 C 07 C 125/04
A	US-A-3 023 228 (K. WAGNER et al.) * Ansprüche 1,6-8; Spalte 3, Zeilen 19-71 *	1	C 08 G 18/02 C 09 D 3/72
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 94, Nr. 11, Juni 1981, Seite 42, Zusammenfassung Nr. 176081g, Columbus, Ohio, US; & PL-A-107 821 (ZAKLADY CHEMICZNE "ORGANIKA-ZACHEM") 29-11-1980 * Zusammenfassung *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 08 G C 07 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-08-1989	Prüfer VAN PUymbROECK M.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	